



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 626 386 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94108133.3

(51) Int. Cl.⁵: C07F 7/21, C07F 7/08,
C07D 207/40, C09K 19/40,
C08G 77/388

(22) Anmeldetag: 26.05.94

(30) Priorität: 27.05.93 DE 4317704

(71) Anmelder: Consortium für elektrochemische
Industrie GmbH
Zielstattstrasse 20
D-81379 München (DE)

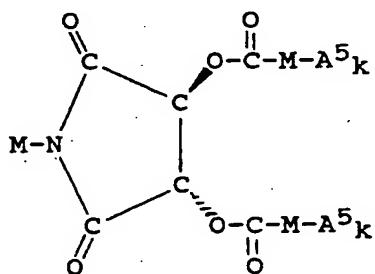
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.11.94 Patentblatt 94/48

(72) Erfinder: Zahn, Ingo, Dr.
Schleissheimer Strasse 66
D-80797 München (DE)
Erfinder: Kreuzer, Franz-Heinrich, Dr.
Josef-Gerstner-Strasse 14
D-82152 Martinsried (DE)
Erfinder: Weltzel, Hans-Peter, Dr.
Sonnenstrasse 8
D-84571 Reischach (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL

(54) Chirale Weinsäureimide enthaltende flüssigkristalline Organosiloxane.

(57) Die flüssigkristallinen Organosiloxane, weisen pro Molekül mindestens einen Si-C gebundenen chiralen Weinsäureimidrest der allgemeinen Formel (1)



(1),

auf, in der M, A⁵ und k die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen aufweisen. Die flüssigkristallinen Organosiloxane sind als chirale Filtermaterialien, für dekorative Zwecke und in optischen Elementen einsetzbar.

EP 0 626 386 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft chirale Weinsäureimide enthaltende flüssigkristalline Organosiloxane, ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung, zu chirale Weinsäureimide enthaltenden flüssigkristallinen Organosiloxanen kondensierbare Organosilane, chirale Weinsäureimide und Mischungen von chirale Weinsäureimide enthaltenden flüssigkristallinen Organosiloxanen mit anderen flüssigkristallinen Materialien.

Verdrillte Flüssigkristallmaterialien besitzen im allgemeinen smektische, nematische oder cholesterische Phasen. Flüssigkristallgemische enthalten häufig eine oder mehrere optisch aktive Komponenten zur Induktion einer chiralen Struktur. Beispielsweise können cholesterische Flüssigkristalle aus einem nematischen Basismaterial und einem oder mehreren optisch aktiven Dotierstoffen bestehen. Dabei erzeugen diese im Nematic entweder eine rechts- oder linkshändige Verdrillung. Cholesterische Flüssigkristalle reflektieren Licht in einem Wellenlängenbereich, für den die Wellenlänge etwa gleich der Helixganghöhe ist ($\lambda = n \cdot p$). Das reflektierte Licht ist vollständig zirkular polarisiert. Die Drehrichtung des reflektierten Lichts hängt vom Drehsinn der cholesterischen Helixstruktur ab. Das jeweils entgegengesetzt zirkular polarisierte Licht wird ungeschwächt transmittiert.

Eine große Zahl optisch aktiver Dotierstoffe, die sich mehr oder weniger gut für bestimmte Zwecke eignen sind in der Literatur beschrieben. So sind aus der US-A 4,996,330 chirale N-substituierte und zweifach an den Hydroxylgruppen mit mesogenen Resten veresterte Weinsäureimide bekannt. Solche Substanzen lassen sich als Zusatzstoffe in elektrooptischen Anzeigevorrichtungen wie TN- oder STN-Zellen verwenden, um die erforderliche Verdrillung zu erreichen.

Polymere bzw. vernetzte cholesterische Flüssigkristalle ermöglichen weitergehende Anwendungen. Aus ihnen können LC-Pigmente mit neuartigen Effekten oder reflektierende Polarisationsfilter und vieles mehr hergestellt werden. Die Einarbeitung von beispielsweise Methacrylsäureester von Cholesterin bzw. dessen Derivaten als Dotierstoffe in flüssigkristalline Polymere ist von H.Finkelmann, H.Ringsdorf et al. in Makromol.Chem. 179, 829-832(1978) beschrieben.

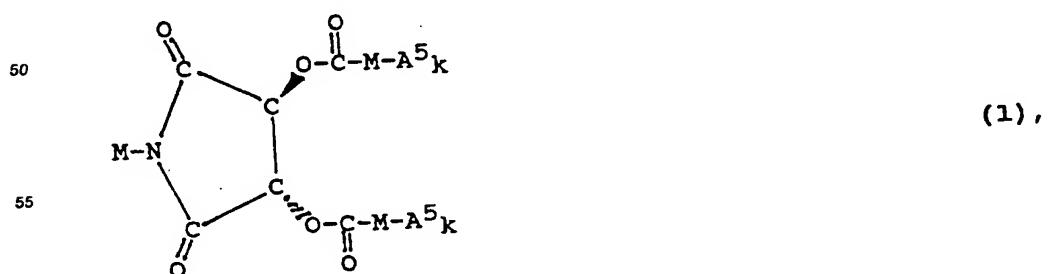
In beispielsweise EP-A-358 208 sind cyclische Siloxane mit mesogenen Seitengruppen beschrieben, bei denen ein Teil der Seitengruppen mit Methacrylsäure verestert ist. Deshalb lassen sich diese Siloxane auch vernetzen. Die in diese Polymere eingearbeiteten Dotierstoffe sind hydrosilylierte Allyloxybenzoesäureester von Cholesterin bzw. dessen Derivaten. Diese weisen aber nur ein relativ geringes Verdrillungsvermögen ("helical twisting power" oder kurz HTP) auf und müssen daher in großen Mengen (ca. 50%) zugesetzt werden, um Farbeffekte im sichtbaren Bereich hervorzurufen. Durch die große Menge an Dotierstoffen kann die Vernetzergeschwindigkeit nicht sehr hoch gewählt werden. Die chiralen Dotierstoffe sind darüber hinaus verhältnismäßig teuer.

Für den Bau mancher optischer Filter ist eine hohe spektrale Breite des Reflexionslichtes von entscheidender Bedeutung. Die spektrale Breite des Reflexionslichtes lässt sich durch einen großen Anteil aromatischer Verbindungen im Flüssigkristall erhöhen. Cholesterinhaltige Systeme weisen jedoch einen hohen Gehalt an Cyclohexyrringen. Somit ist die spektrale Breite des Reflexionslichts für diese Anwendungen oft zu gering.

Für manche Anwendungen optischer Filter wäre es ferner erwünscht zirkular polarisiertes Licht wahlweise beider Drehrichtungen zu reflektieren. Diese Möglichkeit bieten die oben genannten cholesterinhaltigen Systeme in der Regel ebenfalls nicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, flüssigkristalline Organosiloxane bereitzustellen, die anstelle der Cholesterinderivate geeigneter Chiralika mit hoher HTP enthalten, cholesterische Phasen ausbilden können, wahlweise zirkular polarisiertes Licht beider Drehrichtungen reflektieren und sich bei Bedarf vernetzen lassen.

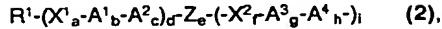
Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Organosiloxane, welche pro Molekül mindestens einen Si-C gebundenen chiralen Weinsäureimidrest der allgemeinen Formel (1)



aufweisen, in der

M

einen Rest der allgemeinen Formel 2,



5

R¹

n

m

10

X¹ und X²

15

A¹, A², A³ und A⁴

20

Z

25

A⁵

30

a, b, c, d, f, g, h, i und k

35

e

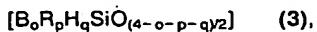
Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Organosiloxane weisen eine deutlich größere HTP und damit ein besseres optisches Drehvermögen als die cholesterolinhaltigen flüssigkristallinen Organosiloxane auf, so daß zur Erzielung der gleichen optischen Wirkung, beispielsweise zur Erzielung der gleichen Reflexionswellenlänge erheblich geringere Mengen an chiralen Weinsäureimidresten der allgemeinen Formel 1 als Dotierstoff eingesetzt werden müssen.

Die cholesterische Phase kann nach Orientierung oberhalb der Glastemperatur durch Abschrecken in den Glaszustand konserviert werden und ist bei Raumtemperatur stabil.

40 Vorzugsweise enthalten die flüssigkristallinen Organosiloxane neben den chiralen Weinsäureimidresten noch andere mesogene Reste, die die nachträgliche radikalische oder ionische Vernetzung ermöglichen.

Durch Verändern des Gehalts an chiralen Weinsäureimidresten und des Verhältnisses von chiralen Weinsäureimidresten zu anderen mesogenen Resten in den erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Organosiloxanen kann die Reflexionswellenlänge der selektiven Reflexion eingestellt werden. Aufgrund der großen 45 HTP-Werte benötigt man nur einen Anteil von 10 bis 20 Mol-%, bezogen auf alle in den Organosiloxanen vorhandenen mesogenen Reste an chiralen Weinsäureimidresten, um eine Reflexion im sichtbaren Bereich zu erhalten, während bei den entsprechenden cholesterolinhaltigen Organosiloxanen zwischen 40 und 50 Mol-% Cholesterylreste benötigt werden.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Organosiloxane aus mindestens zwei 50 Einheiten der allgemeinen Formel 3,



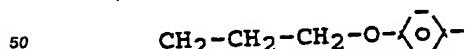
aufgebaut, in der

55

B einen Rest der allgemeinen Formel 1, und gegebenenfalls einen Rest der allgemeinen Formel 4.

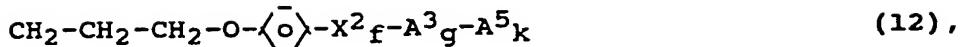


R bedeutet, wobei in den vorstehenden Formeln 3 und 4
o gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffreste,
p eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3,
q eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3 und einen durchschnittlichen Wert von 0,8 bis 2,2,
A⁵, und **k** die bei der vorstehenden allgemeinen Formel 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.
5 Oftmals ist es aus anwendungstechnischen Gründen erwünscht, daß die mesogenen Gruppen der
allgemeinen Formel 4 polare Funktionen, wie beispielsweise die Nitrilgruppe, enthalten, um im Flüssigkri-
stall einen hohen dielektrischen Anisotropieeffekt zu erzielen.
10 Beispiele für unsubstituierte Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-
Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-
Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Oktylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der
15 Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Oktylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der
2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste,
wie der n-Dodecylrest, Oktadecylreste, wie der n-Oktadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der
20 Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Aryl-
reste, wie der Phenyl-, Naphtyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste;
Xylylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest;
Beispiele für substituierte Reste R sind Cyanalkylreste, wie der β -Cyanethylrest, und halogenierte Kohlen-
25 Wasserstoffreste, beispielsweise Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-
Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphen-
ylrest. Vorzugsweise bedeutet R jeweils einen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis
18, insbesondere 1 bis 10, Kohlenstoffatomen.
18 Besonders bevorzugt als Reste R sind C₁- bis C₄-Alkylreste und Phenylreste, insbesondere Methyle-
ste.
25 Die Reste X¹ und X² können, falls sie nicht symmetrisch gebaut sind, mit jedem ihrer Enden an jedem
ihrer Bindungspartner verbunden sein. So kann beispielsweise in den vorstehenden Formeln 3 und 4 und in
den nachstehenden Formeln der Rest -COO- auch als -OOC-, der Rest -CONH- auch als -NHCO-, -CH=N-
auch als -N=CH- gebunden sein.
30 Als Substituenten für die substituierten Arylene und Cycloalkylene A¹, A², A³ und A⁴ sind Halogenato-
me, C₁- bis C₄-Alkoxyreste, Nitro- und Cyanogruppen, C₁- bis C₆-Alkylreste, Carboxy-(C₁- bis C₄-Alkyl)-
Reste und Tri-(C₁- bis C₄-Alkyl)-Siloxyreste bevorzugt.
35 Vorzugsweise hat in R¹ n einen Wert von 3 bis 6 und vorzugsweise hat m den Wert 2n.
Beispiele für Reste A⁵ sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-
Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest,
40 Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Oktylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-
Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der
n-Dodecylrest, Hexadecylreste, wie der n-Hexadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest,
Butenyl-, Pentenyl-, Hexenyl-, Heptenyl-, Oktenyl-, Oktadienyl-, Decenyl-, Dodecenyl- und Hexadecenylre-
ste; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Alkyloxyre-
ste, wie der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-, sec.- und tert.-Butoxyrest, Pentoxy-, Hexoxy-,
45 Oktoxy-, Decoxy-, Hexadecoxyreste; Alkenoxyreste, wie der Allyloxyrest, Butenoxy-, Pentenoxy-, Hexenoxy-,
Oktenoxy-, Decenoxy- und Hexadecenoxyreste; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und
Cholestanreste; der Cholesterylrest; Fluor-, Chlor- oder Bromatome; Wasserstoffatome; Hydroxyl-, Nitril-
und Trimethylsilyl-, Triethylsilylgruppen.
50 Es ist ganz besonders bevorzugt, daß $-R^1-(X^{1a}A^{1b}A^{2c})_d-$ in der vorstehenden allgemeinen Formel 2
einen Rest der allgemeinen Formel 11,



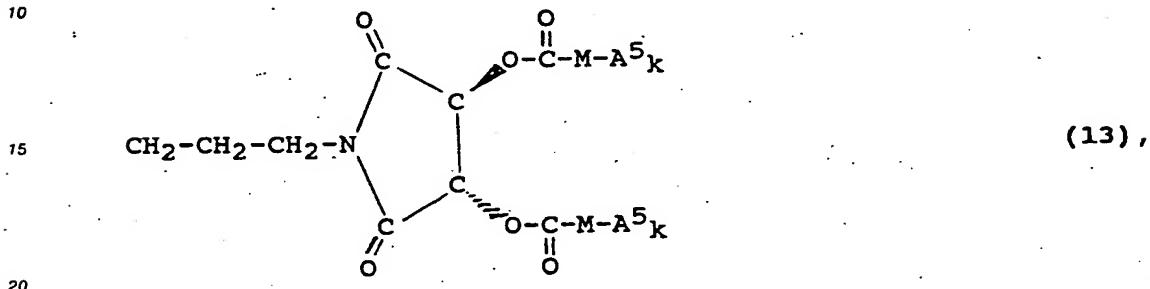
(11),

bedeutet.
Insbesondere bevorzugt als Verbindungen der allgemeinen Formel 4 sind diejenigen der allgemeinen
56 Formel 12,



5 worin X^2 , A^3 , A^5 , f , g und k die für die allgemeine Formel 4 angegebenen Bedeutungen haben und vorzugsweise f den Wert 1, g entweder 0 oder 1 und k den Wert 1 besitzen.

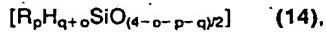
Es ist besonders bevorzugt, daß die chiralen Weinsäureimidreste die allgemeine Formel 13,



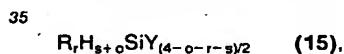
aufweisen, in der M , A^5 und k die für die allgemeine Formel 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die erfundungsgemäßen flüssigkristallinen Organosiloxane können hergestellt werden durch Umsetzung von Organosiloxanen und/oder zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilanen mit mesogenen Gruppen der allgemeinen Formeln 1 und gegebenenfalls der allgemeinen Formel 4 aufweisenden Alkenen oder Alkinen, wobei die Organosiloxane und mindestens ein Teil der Organosilane mindestens ein direkt an Silicium gebundenes Wasserstoffatom aufweist.

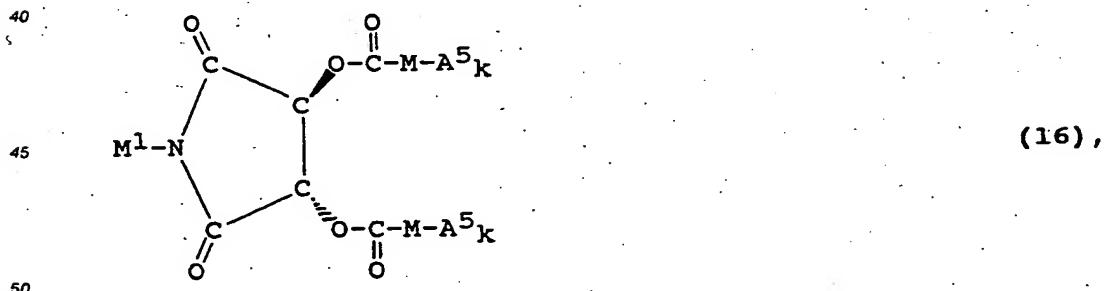
In einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von flüssigkristallinen Organosiloxanen der vorstehenden allgemeinen Formel 3, bei denen n in den Resten der allgemeinen Formel 2 eine ganze Zahl im Wert von 2 bis 20 bedeutet, werden Organosiloxane, die aus Einheiten der allgemeinen Formel 14,



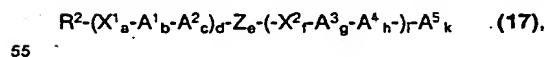
aufgebaut sind, und/oder Organosilane der allgemeinen Formel 15



mit Verbindungen der allgemeinen Formel 16,



und gegebenenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel 17,



umgesetzt,

und, falls Organosilane der allgemeinen Formel 15 eingesetzt werden, die erhaltenen Organosilane der allgemeinen Formel 18,



5 kondensiert,
 wobei in den vorstehenden Formeln 14 bis 18
 M¹ einen Rest der allgemeinen Formel 19,

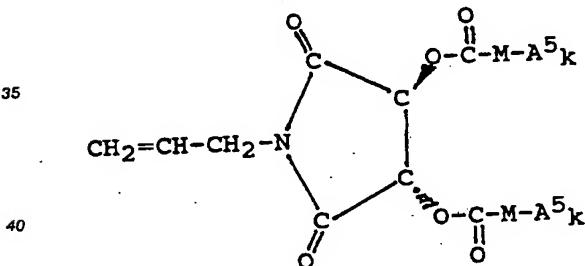
$$\text{R}^2-(\text{X}^1_a-\text{A}^1_b-\text{A}^2_c)_d-\text{Z}_e-(-\text{X}^2_r-\text{A}^3_g-\text{A}^4_h)_i \quad (19).$$

10 Y eine kondensierbare Gruppe,
 R² einen Rest der Formel C_nH_m¹, in der
 m¹ den Wert von 2n-1 oder 2n-3 besitzt, und
 r und s jeweils eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3, bedeuten, die Summe von o, r und s maximal 3
 beträgt, und o, p, q, M, X¹, X², A¹, A², A³, A⁴, A⁵, a, b, c, d, e, f, g, h, i, k, Z, B und R die in
 den Ansprüchen 1 und 2 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

15 Vorzugsweise bedeutet Y ein Halogenatom oder eine C₁- bis C₄-Alkoxygruppe, insbesondere ein
 Chloratom oder eine Methoxy- oder Ethoxygruppe. Vorzugsweise beträgt der Wert von s 0 oder 1.
 In den vorstehenden allgemeinen Formeln 16 und 17 hat in R² n vorzugsweise einen Wert von 3 bis 6,
 insbesondere 3 und vorzugsweise hat m den Wert 2n-1.
 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel 17 sind diejenigen der allgemeinen
 Formel 20,



25 worin X², A³, A⁵, f, g und k die für die allgemeine Formel 4 angegebenen Bedeutungen haben und
 vorzugsweise f den Wert 1, g entweder 0 oder 1 und k den Wert 1 besitzen.
 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel 16 sind diejenigen der allgemeinen
 Formel 21,



(21),

35 in der M, A⁵ und k die für die allgemeine Formel 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.
 Die Verbindungen der allgemeinen Formel 21 lassen sich an direkt an Silicium gebundene Wasserstoffatome hydrosilylieren, wobei kaum unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Entsprechende Allyloxyester neigen sonst in hohem Maße zur Isomerisierung der Doppelbindung und anschließender Propenabspaltung. Dies ist beispielsweise in der EP-A- 466 183 beschrieben.

45 Bevorzugt werden als Siloxane der allgemeinen Formel (14) solche eingesetzt, die zu mindestens 90 % ihrer Einheiten aus solchen der Formeln 5 bis 10,



55 aufgebaut sind und 2 bis 100 Siliciumatome pro Molekül, insbesondere 2 bis 15 Siliciumatome pro Molekül, enthalten. Besonders bevorzugt sind cyclische Siloxane, die aus Einheiten der Formeln 6 und gegebenenfalls 5 aufgebaut sind.

EP 0 626 386 A1

Die Umsetzung von direkt an Silicium gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Organosiloxanen und/oder zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilanen mit Alkenen oder Alkinen der allgemeinen Formeln 16 und 17 erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch Hydrosilylierung in Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen, Ethern oder Estern mit Metallen oder Verbindungen der Platingruppe als Katalysator.

5 Geeignete Verfahren zur Hydrosilylierung sind beispielsweise in der EP-A-466 183 beschrieben.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Organosiloxanen, welche in den mesogenen Resten der allgemeinen Formel 4 Methacryloxy- und /oder Acryloxygruppen aufweisen, ist das in der EP-A-358 208 beschriebene Verfahren bevorzugt.

Vorzugsweise werden 0,1 bis 10 Mol, insbesondere 0,5 bis 2 Mol, von Verbindungen der Formeln 3 und 10 4 pro Grammatom direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome bei der Hydrosilylierung eingesetzt.

Werden im vorstehend geschilderten Verfahren Organosilane, beispielsweise der allgemeinen Formel 15, eingesetzt, so werden diese gemeinsam mit chirale Weinsäureimidreste der allgemeinen Formel 1 enthaltenden Organosilanen oder Organosiloxanen nach an sich bekannten Verfahren zu flüssigkristallinen 15 Organosiloxanen kondensiert. Dies kann u.a. durch Umsetzung mit Säuren, wie wäßriger Salzsäure, erfolgen. Derartige Verfahren sind beschrieben in W.Noll: Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, Orlando Fla., 1968, Seite 191 bis 239.

Durch die vorstehend beschriebenen Reaktionen erhält man ein Gemisch unterschiedlicher Moleküle.

Die Erfindung betrifft auch die Weinsäurealkenimide der vorstehenden allgemeinen Formel 16, die 20 Zwischenprodukte bei der Herstellung der flüssigkristallinen Organosiloxane sind.

Die Synthese der Weinsäurealkenimide kann beispielsweise nach folgenden Verfahren erfolgen:

1.) Im ersten Schritt wird ein chirales Weinsäureanhydrid durch Reaktion von drei äquivalenten Säurechlorid mit Weinsäure nach der Beschreibung von JACS 1933, 55, 2605 hergestellt und anschließend mit Alkenaminen bei Temperaturen zwischen 120 und 160 °C in geeigneten inerten Lösemitteln, wie Toluol 25 umgesetzt.

2.) Im ersten Schritt wird ein Weinsäurealkenimid durch Erhitzen von Weinsäure in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen Alkenamin hergestellt. Anschließend werden die beiden noch freien OH-Gruppen mit Carbonsäuren oder Carbonsäurechloriden nach an sich bekannten Verfahren verestert. Dieses Verfahren ist in der US-A-4,996,330 beschrieben.

30 Die neuen Organosilane der vorstehenden allgemeinen Formel 18, bei denen o eine ganze Zahl im Wert von 1, 2 oder 3 bedeutet, sind als Zwischenprodukte zur Herstellung der flüssigkristallinen Organosiloxane ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Organosiloxane können auf verschiedene Weise in optischen Elementen, für dekorative Zwecke und als polarisierende Farbfilter, insbesondere Notch-Filter, verwendet werden. Sie erlauben es, den rechtshändig oder linkshändig polarisierten Anteil des Lichts in bestimmten vorgegebenen Spektralbereichen zu reflektieren.

40 Für die vorstehende Anwendung können sowohl Mischungen der erfindungsgemäßen Organosiloxane untereinander als auch Mischungen der erfindungsgemäßen Organosiloxane mit anderen flüssigkristallinen Materialien oder reine Weinsäureimidreste enthaltende Organosiloxane genutzt werden. Insbesondere können auch Mischungen mit anderen flüssigkristallinen Substanzen verwendet werden, wodurch eine Abstimmung der Reflexionswellenlänge zwischen 400 nm rechtshelikal über infrarot rechtshelikal, nematisch (= unendlicher Pitch), infrarot linkshelikal bis 400 nm linkshelikal erfolgen kann.

45 Die Mischungen der flüssigkristallinen Organosiloxane untereinander und mit anderen flüssigkristallinen Materialien sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Weitere Bestandteile derartiger Gemische können beispielsweise monomere flüssigkristalline Methacrylsäure-und/oder Acrylsäureester sein. Die flüssigkristallinen Mischungen aus methacryloxy- und/oder acryloxygruppen aufweisenden Komponenten können nach an sich bekannten Verfahren polymerisiert und bei geeigneter Wahl der Komponenten auch vernetzt werden.

50 Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Organosiloxane, welche in den mesogenen Resten der allgemeinen Formel 4 Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen aufweisen, können dreidimensional vernetzt werden. Diese Vernetzung wird vorzugsweise mittels freier Radikale bewirkt, welche durch Peroxide, durch UV-Licht oder durch energiereichere elektromagnetische Strahlung als UV-Licht, oder thermisch erzeugt werden. Die Vernetzung kann aber auch mittels direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome enthaltende Vernetzer unter Katalyse durch die oben genannten Platinmetallkatalysatoren bewirkt werden. 55 Sie kann auch kationisch oder anionisch erfolgen. Besonders bevorzugt ist die Vernetzung durch UV-Licht. Diese Vernetzung ist in der EP-A-358 208 beschrieben.

In den nachfolgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben,

a) alle Mengenangaben auf das Gewicht bezogen;

EP 0 626 386 A1

- b) alle Drücke 0,10 MPa (abs.);
- c) alle Temperaturen 20 °C;
- d) HTP = helical twisting power;

5 Herstellung der Weinsäurealkenimide:

Die nachstehenden Weinsäurealkenimide 1a bis 1d wurden nach den vorstehend beschriebenen Verfahren 1 und 2 hergestellt und mit anderen olefinhaltigen Mesogenen zu flüssigkristallinen Organosiloxanen verarbeitet.

10

15

20

25

30

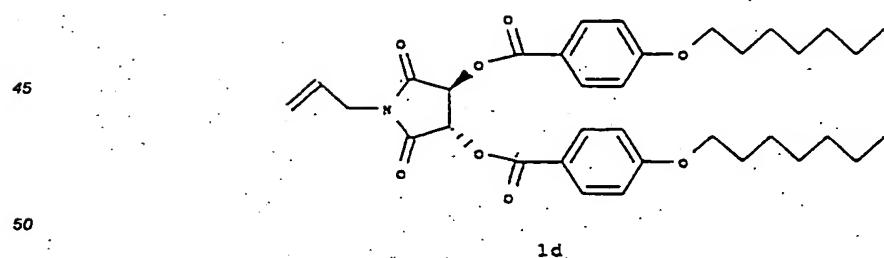
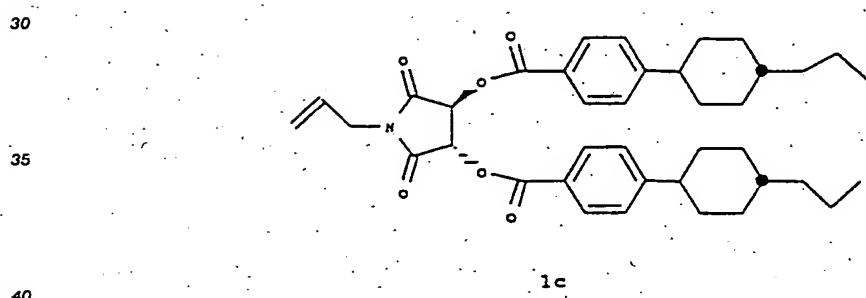
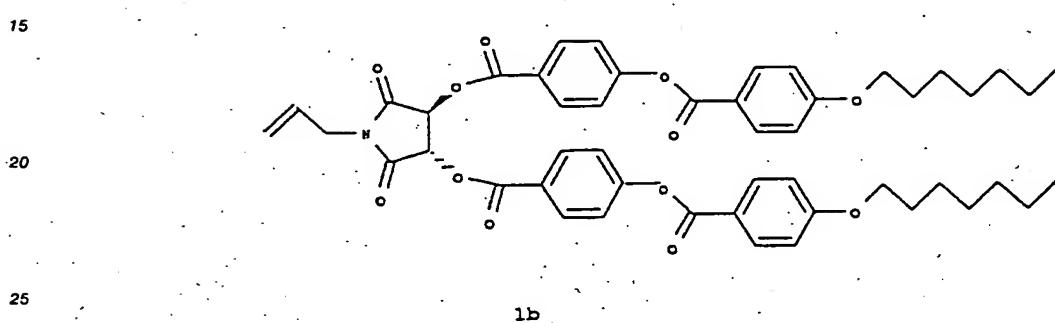
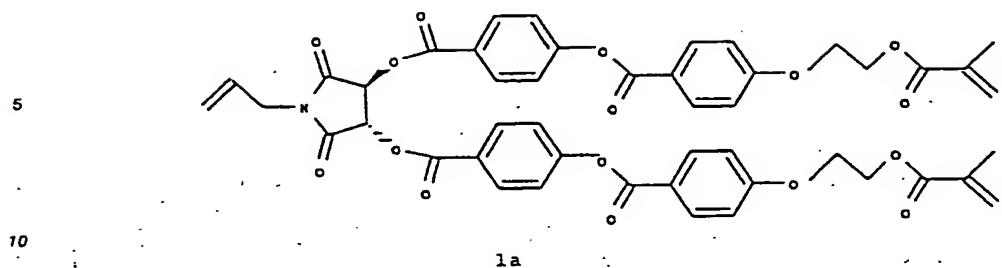
35

40

45

50

55



Herstellung von (3R, 4R)-(+)-Allyl-3,4-bis-[4-(trans-n-propylcyclohexyl)-benzoyloxy]-succinimid (Weinsäurealkenimid 1-c) nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren 2

a) Herstellung des Allylimides

200 g (1,33 mol) L(+)-Weinsäure und 76 g (1,33 mol) Allylamin wurden in 70 ml heißem Wasser aufgelöst und ca. 9 Stunden auf 140 °C erhitzt. Dabei entstehendes Wasser wurde abdestilliert. Das stark gefärbte Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 48,4 g (21% d. Th.) farblose Kristalle erhalten.

b) Veresterung des Allylimides

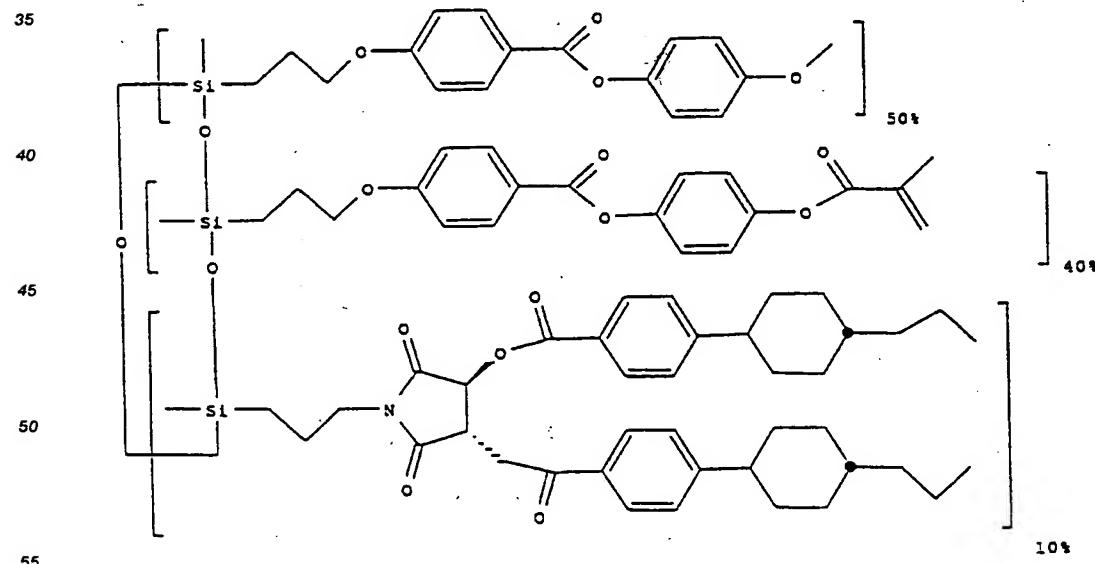
10 24,6 g (0,10 mol) (4-trans-n-propylcyclohexyl)-4-benzoësäure, 17,5 g (0,15 mol) Thionylchlorid und einige Tropfen DMF wurden 3,5 Stunden lang bei 60 °C in 50 ml Toluol gerührt. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid und das Toluol im Vakuum abdestilliert.

Das so erhaltene Säurechlorid wurde in 50 ml Toluol aufgenommen und zu einer Mischung aus 8,56 g (0,05 mol) Allylimid, 15,2 g (0,15 mol) Triethylamin, einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin und 150 ml 15 Toluol bei 10 °C zugetropft.

Nach 18 Stunden röhren wurde das Reaktionsgemisch zunächst mit 1 n HCl, dann mit NaHCO₃-Lösung und H₂O augeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde das Lösemittel abgedampft. Es wurden 25,7 g (82 % d. Th.) Produkt erhalten.

20 Beispiel 1:

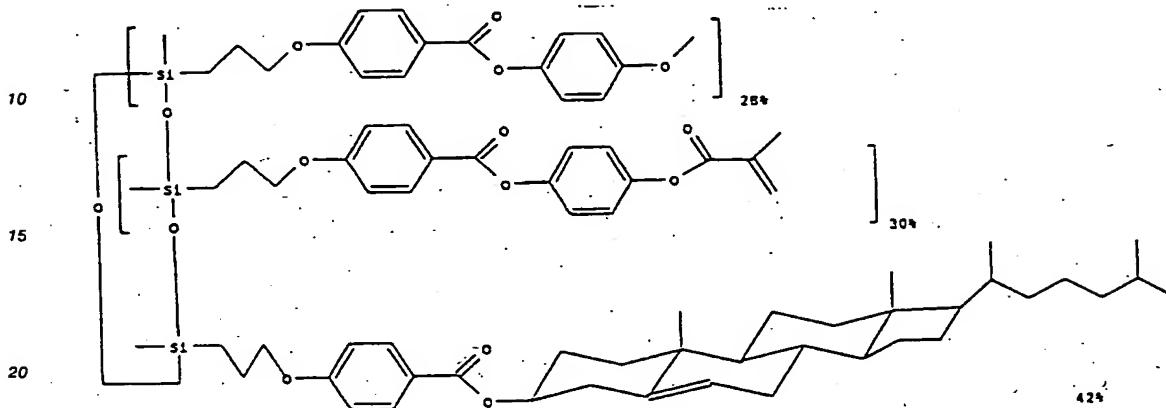
1,0 g (1,6 mmol)
 (3R,4R)-(+)-Allyl-3,4-bis-[4-(trans-n-propyl-cyclohexyl)-benzoyloxy]-succinimid (Weinsäurealkenimid 1c), 3,2 g (8,0 mmol) 4-(Propen-2-oxy)benzoësäure-4(4-methoxyphenyl)phenylester und 0,96 g (3,2 mmol) Pentamethylcyclopentasiloxan wurden unter leichtem Erwärmen in 40ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0,1 ml Katalysatorlösung (1 Gew.% Dicyclopentadienplatinchlorid in Methylenchlorid) wurde die Lösung eine Stunde bei 100 °C gerührt. Zur auf unter 50 °C abgekühlten Lösung gab man 10 mg Aluminiumsalz von N-Nitrosophenylhydroxylamin und 2,16 g (6,4 mmol) 4-(Propen-2-oxy)benzoësäure-4-methacryloxyphenylester gelöst in 20 ml Toluol und röhrt eine Stunde bei 70 °C. Das so erhaltene Rohprodukt wurde zur Abtrennung des Katalysators über eine kurze mit Kieselgel gefüllte Säule (1 = 3cm,d = 3cm) filtriert und einrotiert. Man erhielt 4,76g (65% d.Th.) einer Substanz mit einer Reflexionswellenlänge von 660 nm; das Material besaß einen Glaspunkt von -14 °C und eine cholesterische Phase bis zum Klärpunkt von 145 °C und hatte die folgende Formel



Vergleichsbeispiel 1

analog Beispiel 1 wurde folgendes flüssigkristallines Polyorganosiloxan mit Cholesterin als Chiralikum hergestellt.

5



Die Reflexionswellenlänge liegt auch hier bei 660 nm. Es wird hier aber mehr als die vierfache Menge an
25 Chiralikum benötigt, um diese zu erreichen.

Beispiel 2:

1,0 g (1,6 mmol)
30 (3R,4R)-(+)-Allyl-3,4-bis-[4-(trans-n-propyl-cyclohexyl)-benzoyloxy]-succinimid (Weinsäurealkenimid 1c),
1,93 g (4,8 mmol) 4-(Propen-2-oxy)benzoësäure-4(4-methoxyphenyl)phenylester und 0,64 g (2,1 mmol)
Pentamethylcyclopentasiloxan wurden unter leichtem Erwärmen in 40ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von
0,1 ml Katalysatorlösung (1 Gew.% Dicyclopentadienplatindichlorid in Methylenchlorid) wurde die Lösung
eine Stunde bei 100 °C gerührt. Zur auf unter 50 °C abgekühlten Lösung gab man 10 mg Aluminiumsalz
35 von N-Nitrosophenylhydroxylamin und 1,44 g (4,25 mmol) 4-(Propen-2-oxy)benzoësäure-4-methacryloyloxy-
phenylester gelöst in 20 ml Toluol und rührte eine Stunde bei 70 °C. Das so erhaltene Rohprodukt wurde
zur Abtrennung des Katalysators über eine kurze mit Kieselgel gefüllte Säule (l = 3cm, d = 3cm) filtriert und
einrotiert. Man erhielt 3,1g (62%) einer Substanz mit einer Reflexionswellenlänge von 540 nm; das
Material besaß einen Glaspunkt von -20 °C und eine cholesterische Phase bis zum Klärpunkt von 145 °C.

40

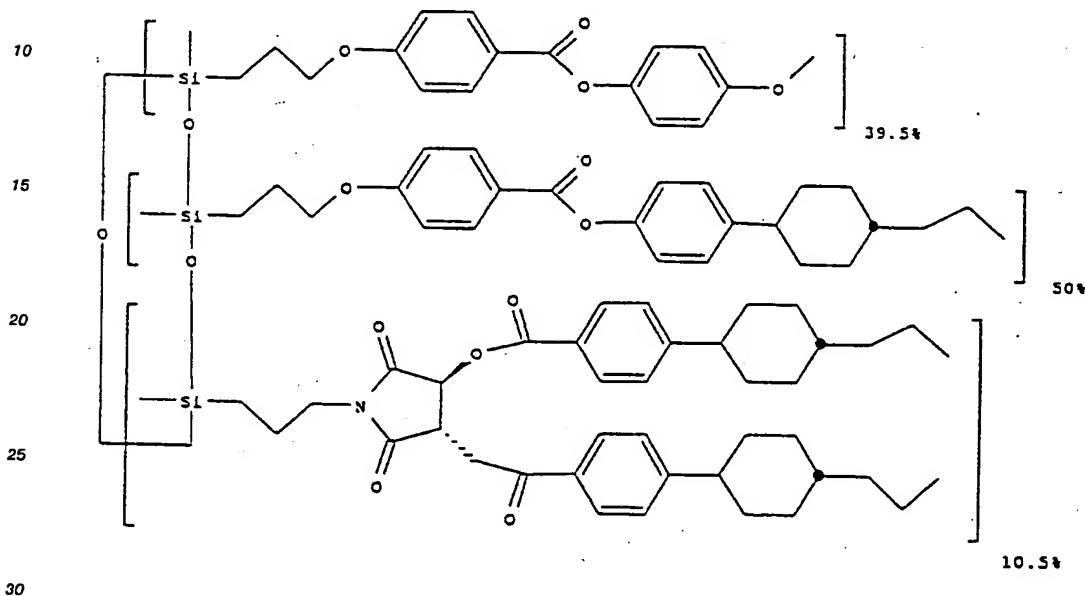
Beispiel 3:

0,5 g (0,8 mmol)
45 (3R,4R)-(+)-Allyl-3,4-bis-[4-(trans-n-propyl-cyclohexyl)-benzoyloxy]-succinimid (Weinsäurealkenimid 1c), 1,6
g (4,0 mmol) 4-(Propen-2-oxy)benzoësäure-4(4-methoxyphenyl)phenylester, 0,9 g (3,2 mmol) 4-(Propen-2-oxy)-4-ethoxyazobenzol und 0,48 g (1,6 mmol) Pentamethylcyclopentasiloxan wurden unter leichtem Erwärmen
50 in 30 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0,1 ml Katalysatorlösung (1 Gew.% Dicyclopentadienplatindichlorid in Methylenchlorid) wurde die Lösung drei Stunden bei 100 °C gerührt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde zur Abtrennung des Katalysators über eine kurze mit Kieselgel gefüllte Säule (l = 3cm, d = 3cm) filtriert und zweimal aus Toluol in Ethanol umgefällt. Man erhielt 2,1g (60%) einer Substanz mit einer Reflexionswellenlänge von 840 nm; das Material besaß einen Glaspunkt von 0 °C und eine cholesterische Phase bis zum Klärpunkt von 120 °C.

55

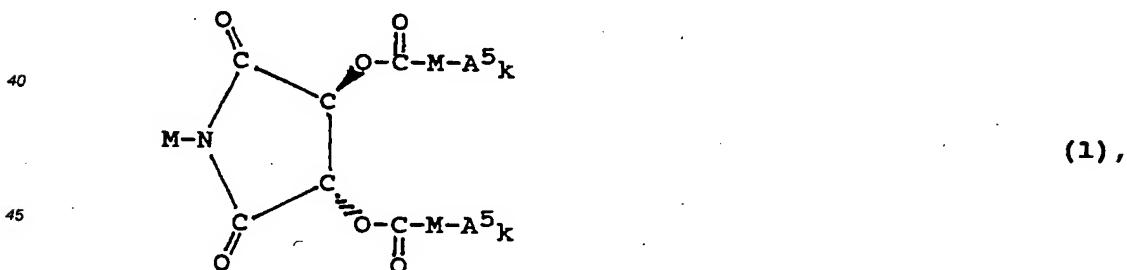
Beispiel 4:
870 mg (1.39 mmol) (3R,4R)-(+)-Allyl-3,4-bis-[4-(trans-n-propyl-cyclohexyl)-benzoyloxy]-succinimid,
1.48g (5.2mmol) 4-(Propen-2-oxy)benzoësäure-4(4-methoxyphenyl)phenylester, 2.5g (6.6 mmol) 4-(Propen-2-oxy)benzoësäure-[4-(4-trans-n-propyl-cyclohexyl)-phenylester] und 833 mg (2.77mmol) Pentamethylcy-

5 clopentasiloxan wurden unter leichtem Erwärmen in 15ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.05 ml Katalysatorlösung (0.5 Gew. % Dicyclopentadienplatindichlorid in Methylenchlorid) wurde die Lösung 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die toluolische Lösung des Reaktionsproduktes zur weiteren Reinigung in Petrolether getropft. Man erhielt 4.5g (80%d.Th.) einer Substanz mit der Reflexionswellenlänge von 610 nm; das Material hatte einen Glaspunkt von 9°C und eine cholesterische Phase bis zum Klärpunkt von 125°C und besaß folgende Formel



Patentansprüche

1. Flüssigkristalline Organosiloxane, welche pro Molekül mindestens einen Si-C gebundenen chiralen Weinsäureimidrest der allgemeinen Formel (1)



50 aufweisen, in der
M einen Rest der allgemeinen Formel 2,

$$\text{R}^1-(\text{X}'_e-\text{A}^1_b-\text{A}^2_c)_d-\text{Z}_e-(\text{X}^2_f-\text{A}^3_g-\text{A}^4_h)_i \quad (2),$$

55 R^1 bedeutet, wobei in den vorstehenden allgemeinen Formeln 1 und 2
 n einen Rest der Formel C_nH_m bedeutet, in der
 m eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 20,
den Wert von $2n$ besitzt, oder, falls n mindestens 2 bedeutet, auch den
Wert von $(2n-2)$ besitzen kann, und in R^1 eine oder mehrere Methylen-

einheiten durch Sauerstoffatome ersetzt sein können, welche an Kohlenstoff- und/oder Siliciumatome gebunden sein können,
X¹ und X²
A¹, A², A³ und A⁴
Z
A⁵
a, b, c, d, f, g, h, i und k
e
aufgebaut sind, in der
B einen Rest der allgemeinen Formel 1, und gegebenenfalls einen Rest der allgemeinen Formel
4,
M-A⁵_k
R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffreste;
o eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3,
p eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3 und einen durchschnittlichen Wert von 0,8 bis 2,2,
q eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3 und die Summe von **o**, **p** und **q** maximal 3 beträgt und
M, A⁵, und k die bei der vorstehenden allgemeinen Formel 1 angegebenen Bedeutungen
aufgebaut sind, und/oder Organosilane der allgemeinen Formel 15
R_sH_{s+o}SiY_{(4-o-p-q)/2}
mit Verbindungen der allgemeinen Formel 16,

2. Flüssigkristalline Organosiloxane nach Anspruch 1, welche aus mindestens zwei Einheiten der allgemeinen Formel 3,
 $[B_oR_pH_qSiO_{(4-o-p-q)/2}] \quad (3)$.

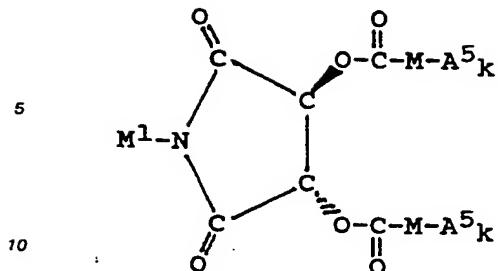
3. Verfahren zur Herstellung von flüssigkristallinen Organosiloxanen gemäß Anspruch 2, bei denen **n** in den Resten der allgemeinen Formel 2 eine ganze Zahl im Wert von 2 bis 20 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß Organosiloxane, die aus Einheiten der allgemeinen Formel 14,



50 aufgebaut sind, und/oder Organosilane der allgemeinen Formel 15

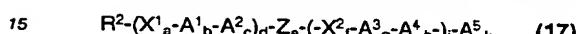


55 mit Verbindungen der allgemeinen Formel 16,



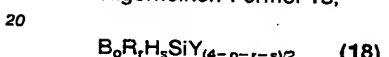
(16),

und gegebenenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel 17,



umgesetzt werden,

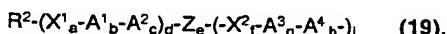
und, falls Organosilane der allgemeinen Formel 15 eingesetzt werden, die erhaltenen Organosilane der allgemeinen Formel 18,



kondensiert werden,

wobei in den vorstehenden Formeln 14 bis 18

25 M^1 einen Rest der allgemeinen Formel 19,



30 Y eine kondensierbare Gruppe,

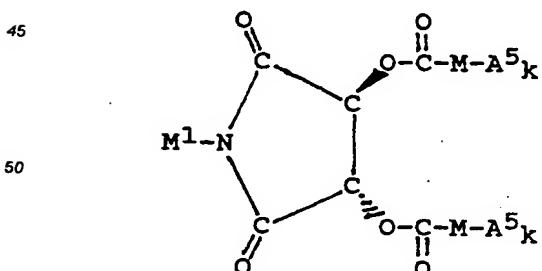
R^2 einen Rest der Formel C_nH_m , in der

m^1 den Wert von $2n-1$ oder $2n-3$ besitzt, und

r und s jeweils eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 3, bedeuten, die Summe von o , r und s maximal 3 beträgt, und o , p , q , M , X^1 , X^2 , A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , a , b , c , d , e , f , g , h , i , k , Z , B und R die in den Ansprüchen 1 und 2 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

35

4. Mischungen der flüssigkristallinen Organosiloxane gemäß Anspruch 1 oder 2 untereinander und mit anderen flüssigkristallinen Materialien.
5. Verwendung der flüssigkristallinen Organosiloxane gemäß Anspruch 1 oder 2 oder der Mischungen gemäß Anspruch 4 als chirale Filtermaterialien, für dekorative Zwecke und in optischen Elementen.
6. Verbindungen der allgemeinen Formel 16,



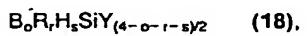
(16),

55

in der M , M^1 , A^5 und k die in den Ansprüchen 1, 2 und 3 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

EP 0 626 386 A1

7. Organosilane der allgemeinen Formel 18,



5 bei denen o eine ganze Zahl im Wert von 1, 2 oder 3 bedeutet und B, R, Y, r und s die in den Ansprüchen 1, 2 und 3 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 8133

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.C.I.S)						
D, A	EP-A-0 466 183 (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) * das ganze Dokument * ---	1	C07F7/21 C07F7/08 C07D207/40 C09K19/40 C08G77/388						
A	EP-A-0 446 912 (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) * das ganze Dokument * ---	1							
A	DE-A-38 22 121 (HOECHST AG) * das ganze Dokument * ---	6							
D	& US-A-4 996 330 (SCHEROWSKY, G. ET AL.) ---	6							
A	US-A-3 586 699 (WU, T.C.) * das ganze Dokument * ----	6							
<table border="1"> <thead> <tr> <th>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.C.I.S)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C07F C07D C09K C08G</td> </tr> </tbody> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.C.I.S)	C07F C07D C09K C08G				
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.C.I.S)									
C07F C07D C09K C08G									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Rechercheort</th> <th>Abschlußdatum der Recherche</th> <th>Prakt</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>22. Juni 1994</td> <td>Rinkel, L</td> </tr> </tbody> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prakt	DEN HAAG	22. Juni 1994	Rinkel, L
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prakt							
DEN HAAG	22. Juni 1994	Rinkel, L							